

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-161377

(43)Date of publication of application : 15.12.1980

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01M 4/06
// H01M 6/06
H01M 6/14
H01M 6/18

(21)Application number : 54-069734

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.06.1979

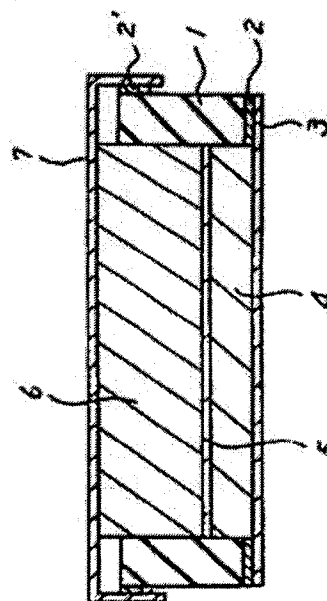
(72)Inventor : MIZOGUCHI KATSUHIRO
KIZAKI TAKASHI
SUZUKI TETSUO
SANADA KUKI
IWAMURA TADAROU
MATSUBAYASHI TOSHIO
TANABE KIICHI
KAWAMURA TAKURO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell of a high energy density by using an organic compound, e.g., cyclobutene-dione, etc, as the positive electrode active material for a cell using an alkali or alkaline earth metal as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: The stainless steel bottom plate 3 serving as a negative electrode is welded to the bottom of the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2. The container is provided with the negative electrode active material 4 of an alkali or alkaline earth metal, e.g., lithium, and the positive electrode active material 6 through the separator 5 impregnated with an electrolyte, and then covered with the stainless steel cover 7 which is, in turn, soldered with the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2' to form an air-tightly sealed cell. The positive electrode active material 6 used in such a cell includes cyclobutene 1,2-dione or its derivatives.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55—161377

① Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	⑨ 公開 昭和55年(1980)12月15日
H 01 M 4/60		2117—5H	
		6821—5H	発明の数 3
#H 01 M 6/06		6821—5H	審査請求 未請求
		6821—5H	
		6821—5H	

(全 5 頁)

⑮ 電池

① 特 願 昭54—69734

② 出 願 昭54(1979)6月4日

③ 発 明 者 溝口勝大
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内④ 発 明 者 木崎啓志
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内⑤ 発 明 者 鈴木哲雄
東京都港区芝五丁目33番1号日

本電気株式会社内

⑥ 発 明 者 真田基
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内⑦ 発 明 者 岩村匡郎
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内⑧ 出 願 人 日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目33番1号

⑨ 代 理 人 弁理士 内原晋

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電 池

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陰極活性物質との間に電解質溶液を介在させた電池において、前記陽極活性物質としてシクロブテン1,2-ジオン又はその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

(2) アルカリ金属を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陰極活性物質との間に固体電解質を介在させた電池において、前記陽極活性物質としてシクロブテン1,2-ジオン又はその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

(3) アルカリ金属を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陰極活性物質との間に前記陽極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したアルカリ金属

塩を固体電解質として介在させた電池において、前記陽極活性物質としてシクロブテン1,2-ジオン、又はその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

3. 発明の詳細な説明

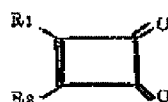
本発明は電池に関し、とくに有機物を陽極活性物質とする電池に関する。

従来の電池は、陽極活性物質の材料として、Ag、Hg等が用いられていた。従ってAgを基材としてAgClを陽極活性物質とした酸化銀電池は、Agが希少金属であり資源に限りがあるので、非常に高価で工業的に将来性が憂慮されている。また資源上から比較的に入手しやすいHgの化合物であるHgOを陽極活性物質とした水銀電池は、使用後に廃棄する場合に公害問題がある。従って広く民生電子機器に使用した場合、回収する困難さのため、工業的に将来好ましくない電池である。また、蓄積エネルギー密度に関しても酸化銀電池、水銀電池では、電子機器の小型・薄型軽量化の要求を

満でない。さらに高エネルギー密度の電池が要求されている。

本発明の目的は、上記欠点を除き、資源が充分であり将来枯渇の心配および価格上昇の心配が少く、かつ公害問題の心配がなく、さらにエネルギー密度の大きい陽極活性物質を有する新規な電池を提供することにある。

本発明によれば、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



(式中のR₁、R₂は同一もしくは異なり、水素、ニトロ基、ハロゲン、シアノ基、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基、アミノ基、水酸基のいずれかを表わす)で示されるシクロブテン1,2-ジオン、又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間

- 3 -

陽極活性物質との反応で生成した固体電解質を採用する場合(Ⅱ)のもの通りについてそれぞれ実施例で説明する。なお、陰極活性物質としては、上記(Ⅱ)の場合にはアルカリ金属が選ばれ、(Ⅰ)の場合にはアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはこれら金属を含む合金のなかから選ばれる。充満される陽極活性物質の形状は粉末状でも板状でもよい。

また、陽極活性物質6の代表例は第1図の通りである。

第 1 図

番号	名 称	構 造 式
1	シクロブテン1,2-ジオン	
2	3,4-ジニトロシクロブテン1,2-ジオン	

- 5 -

特開昭55-181377 (2)

に介在させることを特徴とする電池が得られる。

さらに発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記一般式で示されるシクロブテン1,2-ジオン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したシクロブテン1,2-ジオン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

以下、本発明の電池の構成を断面を用いて説明する。

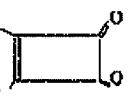


第1図は本発明の電池の基本的構成を示す断面図である。セラミック製リング1の端面に陰極となるステンレス鋼製底板3をコパル製リング2を介して溶着する。このようにして形成された容器内のステンレス鋼製底板3の上に陰極活性物質4を充満する。この陰極活性物質4上には電解質膜5を介して陽極活性物質が設けられる。以下では、電解質膜5として電解質溶液を採用する場合(Ⅰ)と、固体電解質を採用する場合(Ⅱ)と、陰極活性物質4と

- 4 -

番号	名 称	構 造 式
3	3,4-ジシアノシクロブテン1,2-ジオン	
4	3,4-ジクロロシクロブテン1,2-ジオン	
5	3,4-ジフロロシクロブテン1,2-ジオン	
6	3,4-ジエトオキシシクロブテン1,2-ジオン	
7	3,4-ジメチルシクロブテン1,2-ジオン	
8	3,4-ジハイドロキシシクロブテン1,2-ジオン	

-374-

- 6 -

番号	名 称	構 造 式
9	3-ブトオキシ-4-エトオキシシクロブタン1, 2-ジオン	$\text{H}_3\text{C}_4\text{O}$  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}$
10	3-ブトオキシ-4-フェニルシクロブタン1, 2-ジオン	Br  H_3C_6
11	3-アミノ-4-メチルシクロブタン1, 2-ジオン	H_2N  H_3C

以下 余白



特開昭55-161377 (3)

〔I-A〕

まず、電解質層5として電解質溶液を用いる組合の実施例を説明する。

直径23mm、厚さ0.2mmの内板状ステンレス鋼製底板3の周縁の封止部分に無電解ニッケルめっきを施しておき、また外径24.0mm、内径23.6mm、厚さ0.2mmのカップ状ステンレス鋼製蓋7の内側周縁の封止部分にも無電解ニッケルめっきを施しておく。

外径23mm、内径20mm、高さ1.2mmのセラミック製リングの阿周縁部にメタライズしてコパル製リング2、2'をろう付したものを用意し、コパル製リング2とステンレス鋼製底板3をレーン接合する。

上述のように形成した容器内に外径20mm、厚さ0.2mmの陰極活性物質4(Li, Zn, Mg)を充填する。

次に、多孔質ポリプロピレン不織布(外径20mm、厚さ0.2mm)のセパレータ5を陰極活性物質4の上に放ける。このセパレータ5には電解液の溶液を含浸させる。本実施例では陰極活性物質4と

- 7 -

- 8 -

して、Li, Zn, Mgを用いているので、電解質としては、各々濃度1セル/分のLiClO₄-炭酸プロピレン溶液、NH₄Clの飽和水溶液、濃度1セル/分のMg(ClO₄)₂-炭酸プロピレン溶液を使用した。

陽極活性物質6は、前述の通り、シクロブタン1, 2-ジオン又はその誘導体を用いる。陽極活性物質6の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合し、その250mgに金圧約5トンのプレス圧で加圧成形して直径19.8mm、の内板状のタブレット形状にし、これをセパレータ5の上に充填する。そしてステンレス鋼製蓋7を陽極活性物質6の上にのせ、金圧約10kgの圧力をかけながら、ステンレス鋼製蓋7と、コパル製リング2'をレーン接合し、気密封止する。なお、製作工程で、リチウムを取り扱う作業はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で行なった。このように形成した電池の結果を第I-1表に示す。なお、以下に示す各表中の陽極活性物質番号は第I表の番号と対応している。

- 9 -

-375-

第I-1表

陽極活性物質番号	陽極活性物質	電圧 (V)	電流 (mA)
1	Li	2.7	10
1	Zn	0.9	50
1	Mg	1.6	8
2	Li	2.7	12
2	Zn	0.8	68
2	Mg	1.6	7
3	Li	2.8	18
3	Zn	0.9	75
3	Mg	1.7	10
4	Li	2.6	16
4	Zn	0.8	66
4	Mg	1.4	9
5	Li	2.7	10
5	Zn	0.7	48
5	Mg	1.3	7
6	Li	2.6	14
6	Zn	0.8	88
6	Mg	1.8	9
7	Li	2.6	10
7	Zn	0.7	45
7	Mg	1.4	9
8	Li	2.5	12
8	Zn	0.8	56
8	Mg	1.5	10
11	Li	2.6	18
11	Zn	0.8	67
11	Mg	1.6	9

-10-

〔Ⅱ-A〕

次に電解質層 5 として固体電解質を用いた場合の一実施例を説明する。

まず、コパル製リング 2 とステンレス鋼製底板 3 をシーム溶接する工程までは実施例〔Ⅰ-A〕と同様である。次に露点 60 ℃ の A 1 雰囲気中で活性物質と固体電解質の積層プレス体を次のようにして作る。

厚さ 0.2 mm のリチウムシートを 20 mm φ に打抜き陰極活物質 4 とする。次に約 100 mg の Li I を外径 20 mm のペレット形状にプレス成形し固体電解質 5 とする。次に、前述のシタロブテン 1、2-ジオン又は、その誘導体の粉末に 10 wt % のカーボンブラックを混合し、その 250 mg を金圧約 5 トンのプレスで加圧成形して直径 19.8 mm の円板状の陽極ペレット形状にし、これを陽極活物質 6 とする。

次に、分割ダイスの中に陰極活物質 4、固体電

-11-

〔Ⅲ-A〕

また、電解質層 5 として反応生成物を利用する場合の一実施例を以下に説明する。

まず、陰極活物質 4 は、厚さ 0.2 mm のリチウムシートより、20 mm φ の円板を打抜いて作る工程までは実施例〔Ⅱ-A〕と同様である。

陽極活物質 6 は、前述のシタロブテン 1、2-ジオン又は、その誘導体の粉末 250 mg に約 5 トンのプレスで加圧成形して直径 19.8 mm の円板状の陽極ペレット形状とする。

次に、分割ダイスの中に前述の陰極活物質 4 と陽極活物質 6 を順次積層して、金圧約 100 kg の圧力をかけ両者を十分に接触させ、その接合面に陰極活物質 4 のアルカリ金属と陽極活物質 6 の反応によって陽極活物質のアルカリ金属塩からなる固体電解質 5 の層を生成させた後、ペレット形状の積層体を取り出す。

次に上述の積層体を、前もってシーム溶接されたステンレス鋼製底板 3 の内底に、陽極活物質 6 を上面にして充填する。その後の気密閉止工程は実施例〔Ⅱ-A〕と同様である。なお、これらの

-12-

特開 55-161377 (4)

解質 5、陽極活物質 6 を順次積層して金圧約 100 kg の圧力をかけ、ペレット形状にし、これら 3 者を互分に接触させた後、分割ダイスを取り取る。

次に上述の積層体を、前もってシーム溶接されたステンレス鋼製底板 3 の内底に陽極活物質 6 を上面にして充填する。その後の気密閉止工程は実施例〔Ⅱ-A〕と同様である。このように形成した電池の結果を第 1-1 表に示す。

第 1-1 表

陽極活物質番号	陰極物質	電圧 (V)	電流 (mA)
1	Li	2.5	158
2	Li	2.4	143
3	Li	2.7	187
4	Li	2.6	164
5	Li	2.3	147
6	Li	2.4	151
7	Li	2.5	138
8	Li	2.5	160
9	Li	2.3	155
10	Li	2.6	180
11	Li	2.5	142

-12-

製作工程はすべて露点 -60 ℃ のアルゴン雰囲気で行った。このように形成した電池の初期の开路電圧と閉路電流値の結果を第 1-1 表に示す。

第 1-1 表

陽極活物質番号	陰極物質	電圧 (V)	電流 (μA)
1	Li	2.2	3
2	Li	2.3	7
3	Li	2.6	13
4	Li	2.5	9
5	Li	2.2	8
6	Li	2.3	8
7	Li	2.3	7
8	Li	2.4	10
9	Li	2.4	9
10	Li	2.5	8
11	Li	2.5	10

以下 余白



-14-

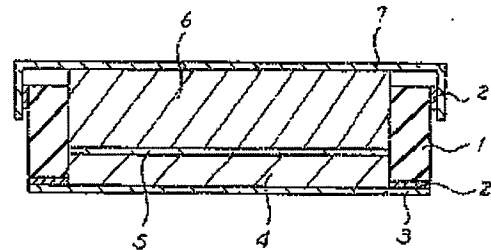
-376-

特開昭55-161877(5)

上記各表の電圧は初期の閉路電圧を示し、電流は、初期の閉路電流を示す。

本発明の電池は、下記のような優れた効果を得る。

- (1) エネルギー密度は、20 GWh/kg と通常のマンガン乾電池にくらべ8倍程度大きい。
- (2) 小型・薄型・軽量化が実現できる。
- (3) 実施例〔Ⅰ-A〕、〔Ⅱ-A〕では、電解質の漏液という概念もなく、長寿命が期待できる。



第 1 図

4. 図面の符号を説明

第1図は本発明による電池の実施例を説明するための断面図。

1……セラミック製リング、2，2'……ニッケル製リング、3……ステンレス鋼製底板、4……陽極活物質、5……電解質層（セパレータ）、6……陽極活物質、7……ステンレス鋼製蓋。

代理人・特許士 内原 晋

- 15 -

第 1 頁の続き

- ⑦発 明 者 松林寿夫
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内
- ⑧発 明 者 田辺喜一
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内
- ⑨発 明 者 河村卓郎
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内